

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-83075

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 S 3/18			H 0 1 S 3/18	
H 0 1 L 21/203			H 0 1 L 21/203	S
21/31			21/31	C
33/00			33/00	A

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-235785

(22) 出願日 平成7年(1995) 9月13日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 都鳥 顯司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 シリコン系発光材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気相中においてシリコンナノ結晶の粒径分布を制御することができ、発光素子の材料として好適なシリコン系発光材料を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 シリコンナノ結晶を含有するシリコン酸化膜に、酸素含有雰囲気中で波長500nm以下の所定波長のレーザー光を照射し、レーザー光を吸収する大きさのシリコンナノ結晶の表面を酸化してその粒径を5nm以下に小さくする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンナノ結晶を含有するシリコン酸化膜に、酸素含有雰囲気中で波長500nm以下の所定波長のレーザー光を照射し、レーザー光を吸収する大きさのシリコンナノ結晶の表面を酸化してその粒径を制御することを特徴とするシリコン系発光材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発光ダイオード、半導体レーザーなどの発光素子に用いられるシリコン系発光材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、半導体超大規模集積回路の材料のほとんどはシリコンで占められている。この理由は、シリコンが入手しやすく安価であり、大きな単結晶を製造でき、高い歩留りで集積回路を製造できるなどの利点を有する非常に優れた材料だからである。しかし、シリコン単結晶はその電子バンド構造が間接遷移型であることから発光が観測されにくく、発光素子として用いることは困難である。

【0003】 このため従来は、半導体レーザー（以下、LDと記す）や発光ダイオード（以下、LEDと記す）の材料としてGaAsまたはZnSeなどのIII-V族系またはII-VI族系の化合物半導体材料が使われている。しかし、化合物半導体を用いる素子の製造には多くの困難が伴う。また、素子の用途を拡大するためには、青色、紫色、紫外光など短波長の光を放出できるLDやLEDが望まれている。

【0004】 このような状況下において、最近ではポラスシリコンをはじめとする発光シリコンの研究および開発が盛んになってきている。現在までに発光が観測されているシリコン系材料としては、ポラスシリコン、ポリシラン、シリコンナノ結晶、シロキセンおよびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ge/Si超格子が知られている。すなわち、シリコン結晶のサイズを小さくして原子配列の次元を下げると発光が観測されるようになる。例えばnmオーダーの粒径を有するシリコン微結晶（シリコンナノ結晶）は、シリコン単結晶とは異なるバンド構造と表面準位効果とに基づいて、370nmから900nmまでの波長で発光が観測される。また、ポラスシリコンで観測される発光についても、実際にはシリコンナノ結晶に起因しているという説もある。

【0005】 上記のシリコンナノ結晶に関してはいくつかの報告がある（例えば、高木博嗣、三留正則、矢野亨治、中桐孝志、固体物理、Vol. 27、No. 11、1992年、p. 874～879；Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda, J. Lumin. 60-61、337-339（1994））。前者では、プラズマCVD法によりシリコンナノ結晶を製造する方法が開示されてい

る。すなわち、CVDチャンバーに基板を設置して10<sup>-4</sup> Paまで真空引きした後、モノシランガスをキャリアーガス（H<sub>2</sub>、もしくはArまたはこれらの混合ガス）とともに供給し、マイクロ波（2.45GHz）プラズマで分解することにより、シリコンナノ結晶を生成させる。この場合、ガス中のシリコンナノ結晶はキャリアーガスにより基板上に運ばれて堆積し、非晶質シリコン層中にシリコンナノ結晶が分散した形態でシリコンナノ結晶が得られる。

【0006】 一方ここで、モノシランとSi（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>（以下、TEOSと記す）とを交互あるいは同時に供給すれば、SiO<sub>2</sub>中にシリコンナノ結晶を分散させることもできる。このような方法により得られるシリコンナノ結晶はシリコン酸化膜中に2～5nm程度の間隔で分散しており、発光材料に適した条件を備えている。

【0007】 しかし、こうして得られるシリコン酸化膜中のシリコンナノ結晶の粒径にはばらつきがあり、粒径の大きいものが多く含まれた分布を示すことが知られている（Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, Phys. Rev. B48, 4883（1993））。このような粒径の大きいシリコンナノ結晶の伝導帯準位は低いので、キャリアーが注入されるとその準位にキャリアーが蓄積され、発光に寄与しにくくなる。また、LDを形成するうえでは励起状態の電子の状態密度を集中させる方が発光効率を上昇する。したがって、これらのことから容易にわかるように、発光素子への応用にあたっては粒径の大きいシリコンナノ結晶が少ない粒径分布を実現することが望ましい。ところが、従来はシリコンナノ結晶の粒径分布を制御する方法は知られていなかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 以上のようにシリコンナノ結晶を含むシリコン系発光材料は発光素子の構成材料として有望であるが、従来はその粒径分布を制御することができず、粒径の大きいシリコンナノ結晶が含まれている場合に良好な発光が得られない。さらに、発光素子の製造プロセスを考慮すれば、このような粒径分布の制御を気相中で実現することが望ましい。

【0009】 本発明の目的は、気相中においてシリコンナノ結晶の粒径分布を制御することができ、発光素子の材料として好適なシリコン系発光材料を製造し得る方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明のシリコン系発光材料の製造方法は、シリコンナノ結晶を含有するシリコン酸化膜に、酸素含有雰囲気中で波長500nm以下の所定波長のレーザー光を照射し、レーザー光を吸収する大きさのシリコンナノ結晶の表面を酸化してその粒径を制御することを特徴とするものである。

【0011】本発明において、酸素含有雰囲気は酸素を3%以上含んでいけばよく、酸素を含む窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気、空気雰囲気、または100%酸素雰囲気でもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の原理を説明する。まずシリコンウエハーなどの基板上においてシリコン酸化膜とシリコンとの融合状態をCVDあるいはスパッタなどで形成し、真空中または不活性ガス中でアニールすると、シリコン原子が凝集してシリコンナノ結晶が析出する。この状態でレーザーアニールを行うと、使用する波長( $\lambda$ )のレーザー光を吸収するシリコンナノ結晶では、シリコンの最外殻の電子が励起され、これが緩和される時にフォノンとの相互作用によって熱せられてシリコンの熔融あるいは活性化が生じる。この現象をバンド構造に基づいて図示すると、図1(a)のようになる。一方、そのレーザー光を吸収しないシリコンナノ結晶ではシリコンの状態は変化しない。

【0013】本発明においては、酸素含有雰囲気中でレーザーアニールを行う。この場合、そのレーザー光を吸収するシリコンナノ結晶は熔融あるいは活性化するとともに表面が酸化され、実質的な粒径が小さくなる。また、レーザー光として、制御の目標とする粒径を有するシリコンナノ結晶のバンド間励起エネルギーに相当するエネルギー $h\nu$ を有する波長 $\lambda$ のものを用いる(ただしバンド間励起エネルギーとは運動量が変化しない状態での最小の遷移エネルギーを意味し、シリコンは間接遷移型であるのでバンドギャップとは多少異なる)。したがって本発明では、シリコンナノ結晶のうちバンド間励起エネルギーがレーザー光のエネルギー $h\nu$ より小さいものの、すなわち比較的粒径の大きいものは酸化されて実質的な粒径が小さくなる。さらに、粒径が小さくなるにつれてシリコンナノ結晶のバンド間励起エネルギーは徐々に大きくなり、これが $h\nu$ より大きくなった時点でレーザー光を吸収しなくなり、酸化も進行しなくなる。この現象をバンド構造に基づいて図示すると、図1(b)のようになる。このようにして、シリコンナノ結晶の粒径を目標の粒径以下に制御することができる。本発明では、レーザー光として波長500nm以下のものを使用することで、シリコンナノ結晶の粒径を5nm以下に揃えることができ、発光材料として好適な条件を満たすことができる。

【0014】本発明において、プラズマCVDなどにより製造されたシリコン酸化膜とシリコン原子との混合物質をアニールしてシリコンナノ結晶を形成するには、真空チャンバーに使用する波長のレーザー光を30%以上透過するガラスなどからなる透明な窓を設け、その外側にレーザーを設置してこのレーザー光でアニールなどすればよい。特に、200nm以上の波長の光が80%以上である場合には透明な窓の材料として石英ガラスを用

いることが望ましい。また、シリコンナノ結晶の粒径を制御するために酸素含有雰囲気中でレーザーアニールするには、外部より不必要なガスが混入しない環境でありさえすれば密閉されている必要はなく、例えばガラス製の試料室とレーザーとを組み合わせればよい。

【0015】本発明においては、シリコン酸化膜中に分散しているシリコンナノ結晶どうしの間隔が、電子およびホールトンネリングによる電流の注入が可能な距離になるように、プラズマCVDなどの条件を調整することが好ましい。また、シリコンナノ結晶間にポリシランを配置すれば、電流が流れやすくなり、発光波長を変化させることもできる。シリコン酸化膜中にシリコンナノ結晶およびポリシランを分散させるためには、プラズマCVDにおいてTEOSを供給して $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ )を形成する過程で、同時にあるいは交互にシラン、ジシラン、トリシランもしくはテトラシランまたはこれらの混合ガスを供給すればよい。

【0016】本発明の方法により製造されたシリコン系発光材料を用いれば、半導体製造プロセスを適用してシリコン系発光素子を製造することができる。また、このようなシリコン系発光素子を、トランジスタ等のLSI回路と組み合わせれば、低コストの光電子集積回路を実現できる。さらに、このようなシリコン系発光材料を用いた多色シリコン発光集積回路ディスプレイは、現在ディスプレイパネルに使用されている液晶パネルの代替製品として有望である。すなわち、現在の液晶パネルはランプの前に2枚の偏光板を配置しているため、少なくとも1/2の光が使用されないが、多色シリコン発光集積回路ディスプレイではこのような問題がなく、消費電力を低減でき画面の輝度を向上することも可能になる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

LPCVDの反応炉内にシリコンウエハーを設置し真空引きした。シリコンウエハーの温度を700℃に設定し、TEOS(テトラエトキシシラン)、シランおよびテトラクロロシランをキャリアガスとともに供給し、シリコン基板上に $SiO_2$ およびシリコン原子の混合物質を500nmの膜厚に堆積した。次に、このシリコンウエハーを真空チャンバー内に搬送し、室温において、シリコンウエハー上の膜に10HzのパルスQスイッチYAGレーザーのTHG(波長355nm)を照射してアニールした。このとき、1パルスあたりのエネルギーを $3J/cm^2$ として10パルス照射した。これを透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径2~7nmのシリコンナノ結晶が存在することが確認された。このときのシリコンナノ結晶の粒径分布を図2(a)に示す。また、シリコンナノ結晶間の距離すなわちシリコンナノ結晶間のシリコン酸化膜の厚みは平均約1nmであった。

【0018】次いで、粒径の大きいシリコンナノ結晶の

表面を酸化してその粒径を小さくするために、 $O_2 : He = 1 : 1$ の酸素含有雰囲気下で、シリコンウエハー上の膜にQスイッチTi : サファイアレーザーの第二高調波(波長380nm)を、繰り返し1kHz、ピークパワー密度300kW/cm<sup>2</sup>、パルス幅300nsecの条件で照射した。これを透過型電子顕微鏡で観察し、シリコンナノ結晶の粒径分布を調べた結果を図2(b)に示す。

【0019】図2(a)および(b)の比較から明らかに、シリコンナノ結晶全体のうち粒径4nm以上のものが占める割合は、酸化処理前には約50%であったのに対し、酸化処理後には10%以下に減少した。

【0020】得られたシリコン系発光材料に、QスイッチTi : サファイアレーザーの第三高調波(波長300nm)を、繰り返し1kHz、ピークパワー密度30W/cm<sup>2</sup>、パルス幅300nsecの条件で照射したところ、波長390nmの発光が確認された。

#### 【0021】実施例2

図3に示す構造を有する発光素子とMOSトランジスタとの集積回路を作製する例について説明する。この素子は、発光材料であるシリコンナノ結晶を分散させたシリコン酸化膜の両端にそれぞれ電極となるMOSトランジスタの拡散層を接続した構造を有する。

【0022】まず、p型シリコン基板1の発光部となる領域を選択的にエッチングしてトレンチを形成する。このトレンチの底部にミラーとして機能するA1層2をスパッタリングにより形成する。このA1層2上に酸化膜3を堆積する。

【0023】次に、実施例1と同様に、LPCVDの反応炉内を真空引きした後、シリコン基板1の温度を700℃に設定し、TEOS、シランおよびテトラクロロシランをキャリアガスとともに供給して、酸化膜3上にSiO<sub>2</sub>およびシリコン原子の混合物質を500nmの膜厚に堆積する。このシリコン基板1を真空チャンバー内に搬送し、室温において、酸化膜3上の膜に10HzのパルスQスイッチYAGレーザーのTHG(波長355nm)を照射してアニールする。さらに、 $O_2 : Ar = 1 : 1$ の酸素含有雰囲気下で、酸化膜3上の膜にQスイッチTi : サファイアレーザーの第二高調波(波長380nm)を照射して粒径の大きいシリコンナノ結晶の

表面を酸化する。このようにして粒径の揃ったシリコンナノ結晶を含有する発光層4を形成する。

【0024】次いで、一方の電極が形成される領域を選択的にエッチングしてトレンチを形成し、その底部に酸化膜3を堆積する。トレンチ内にポリシリコンを堆積した後、アニールして単結晶化する。このポリシリコンに砒素をイオン注入し、アニールしてさらに単結晶化を進めてn<sup>+</sup>型拡散層5を形成する。同様に、他方の電極が形成される領域を選択的にエッチングしてトレンチを形成し、その底部に酸化膜3を堆積する。トレンチ内にポリシリコンを堆積した後、アニールして単結晶化する。このポリシリコンにホウ素をイオン注入し、アニールしてさらに単結晶化を進めてp<sup>+</sup>型拡散層6を形成する。これらの2つの電極は共振器を形成しないように非平行に形成する。

【0025】さらに、n型ウェル領域7、n<sup>+</sup>型拡散層8、p<sup>+</sup>型拡散層9、ゲート絶縁膜10、ゲート電極11、12を順次形成して、素子を作製する。この素子では、2つのMOSトランジスタをオンにして、それぞれn<sup>+</sup>型拡散層5に例えば+12V、p<sup>+</sup>型拡散層6に例えば-12Vの電圧を印加すると、発光層4から390nmの発光が生じる。

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明の方法を用いれば、気相中においてシリコンナノ結晶の粒径分布を制御することができ、発光素子の材料として好適なシリコン系発光材料を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はシリコンナノ結晶のバンド構造を示す図、(b)は酸化によるシリコンナノ結晶のバンド構造の変化を示す図。

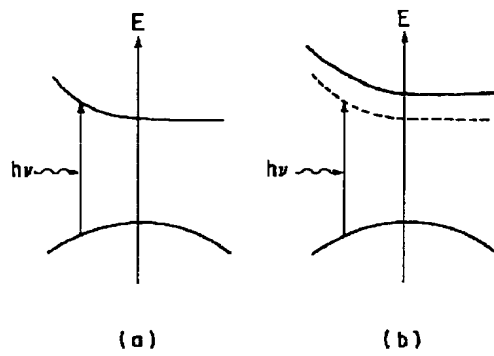
【図2】(a)は酸化前のシリコンナノ結晶の粒径分布図、(b)は酸化後のシリコンナノ結晶の粒径分布図。

【図3】本発明の実施例2における発光素子とMOSトランジスタとの集積回路を示す断面図。

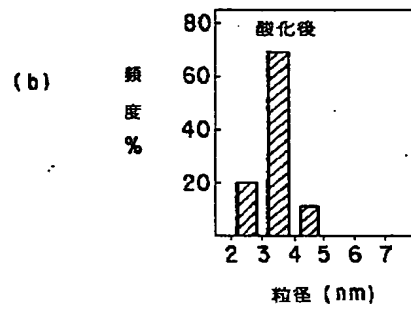
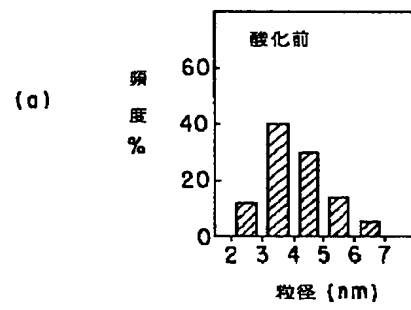
#### 【符号の説明】

1…p型シリコン基板、2…A1層、3…酸化膜、4…発光層、5…n<sup>+</sup>型拡散層、6…p<sup>+</sup>型拡散層、7…n型ウェル領域、8…n<sup>+</sup>型拡散層、9…p<sup>+</sup>型拡散層、10…ゲート絶縁膜、11、12…ゲート電極。

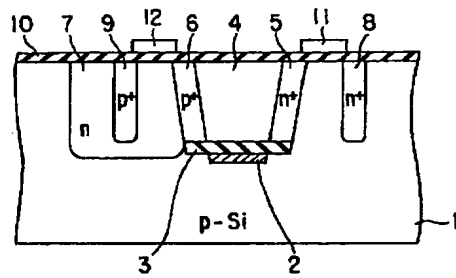
【図1】



【図2】



【図3】



(11)Publication number : 09-083075

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01S 3/18  
H01L 21/203  
H01L 21/31  
H01L 33/00

(21)Application number : 07-235785

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.09.1995

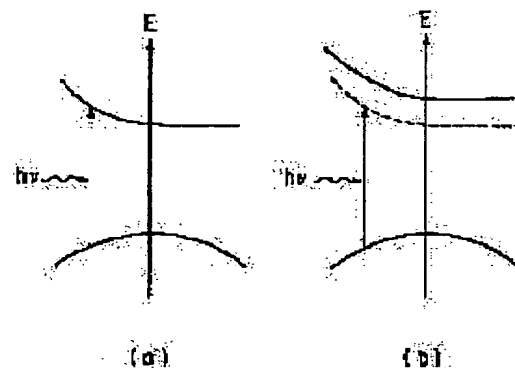
(72)Inventor : TODORI KENJI  
HAYASE SHUJI

## (54) PRODUCTION OF SILICON BASED LIGHT EMITTING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the distribution of silicon nanocrystal particle size in gas phase by irradiating a silicon oxide containing silicon nanocrystal with a laser light of specified wavelength in an atmosphere containing oxygen and oxidizing the surface of silicon nanocrystal of such size as absorbing the laser light thereby controlling the particle size thereof.

SOLUTION: Silicon nanocrystal having interband pumping energy lower than the energy  $h\nu$  of laser light is oxidized to reduce the particle size thereof substantially. When the particle size decreases furthermore, the interband pumping energy of silicon nanocrystal increases gradually and at a moment of time when it exceeds the  $h\nu$ , the laser light is not absorbed nor the oxidation proceed. When a laser light having wavelength of 500nm or less is used, particle size of the silicon nanocrystal can be arranged at 5nm or less.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a silicon system luminescent material irradiating silicon oxide containing a silicon nano crystal with a laser beam of a prescribed wavelength with a wavelength of 500 nm or less in an oxygen containing atmosphere, oxidizing the surface of a silicon nano crystal of a size which absorbs a laser beam, and controlling the particle diameter.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of the silicon system luminescent material used for light emitting devices, such as a light emitting diode and a semiconductor laser.

[0002]

[Description of the Prior Art] Now, most materials of semiconductor very large scale integration are occupied with silicon. This is because it is a dramatically outstanding material which has an advantage of it being able to be easy to obtain silicon, and it being cheap, and a big single crystal being manufactured, and being able to manufacture an integrated circuit by the high yield. However, it is difficult for luminescence to be hard to be observed since the electronic band structure is a transited [ indirectly ] type, and to use a silicon single crystal as a light emitting device.

[0003] For this reason, conventionally, the compound semiconductor material of III-V fellows systems, such as GaAs or ZnSe, or an II-VI group system is used as a material of a semiconductor laser (it is hereafter described as LD), or a light emitting diode (it is hereafter described as LED). However, many difficulties follow on manufacture of the element using a compound semiconductor. In order to expand the use of an element, LD and LED which can emit lights of short wavelength, such as blue, purple, and ultraviolet radiation, are desired.

[0004] Under such a situation, research and development of luminescence silicon including porous silicon prosper these days. As a silicon system material in which luminescence is observed by the present, porous silicon, polysilane, silicon nano crystal, SHIROKISEN, and  $\text{Si}_{1-x}\text{germanium}_x$  / Si superlattice is known. That is, luminescence will come to be observed, if size of a silicon crystal is made small and the dimension of atomic arrangement is lowered. For example, based on the band structure and the surface level effect which differ in the silicon crystallites (silicon nano crystal) which have the particle diameter of nm order from a silicon single crystal, luminescence is observed on the wavelength from 370 nm to 900 nm. There is also an opinion of originating in the silicon nano crystal actually, also about luminescence observed with porous silicon.

[0005] There are some reports about the above-mentioned silicon nano crystal. For example, Hirotsugu Takagi, Masanori Mitome, Kyoji Yano, Takashi Nakagiri, solid physics, Vol.27, and No. — in 11 or 1992, p. 874 – 879; Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda, J. Lumin. 60–61, 337–339 (1994). In the former, the method of manufacturing a silicon nano crystal with plasma CVD method is indicated. Namely, after installing a substrate in a CVD chamber and carrying out vacuum suction to it to  $10^{-6}$  Pa, a silicon nano crystal is made to generate by supplying monosilane gas with carrier gas ( $\text{H}_2$ , Ar(s), or these mixed gas), and decomposing with microwave (2.45 GHz) plasma. In this case, the silicon nano crystal in gas is carried on a substrate by carrier gas, and is deposited, and a silicon nano crystal is obtained with the gestalt which the silicon nano crystal distributed in the amorphous silicon layer.

[0006] On the other hand, if a mono silane and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (it is hereafter described as TEOS) are supplied alternation or simultaneous, a silicon nano crystal can also be distributed in  $\text{SiO}_2$  here. It is distributing at intervals of about 2–5 nm in silicon oxide, and the silicon nano crystal obtained by such a method is provided with conditions suitable for a luminescent material.

[0007] However, there is dispersion in the particle diameter of the silicon nano crystal in the silicon oxide obtained in this way. It is known that what has large particle diameter shows the distribution included mostly (Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, Phys. Rev. B48–4883 (1993)). Since the conducting-zone level of a silicon nano crystal with such large particle diameter is low, if a carrier is poured in, a carrier will be accumulated in the level and it will become difficult to contribute to luminescence. When forming LD, in luminous efficiency, the direction on which the density of states of the electron of an excitation state is centralized goes up. Therefore, it is desirable to realize particle size distribution with few silicon nano crystals with large particle diameter in the application to a light emitting device so that these things may show easily. However, the method of controlling the particle size distribution of a silicon nano crystal was not known conventionally.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the silicon system luminescent material which includes a silicon nano crystal as mentioned above is promising as a component of a light emitting device, the particle size distribution is conventionally uncontrollable, and good luminescence is not obtained when the silicon nano crystal with large particle diameter is included. If the manufacturing process of a light emitting device is taken into consideration, it is desirable to realize control of such particle size distribution in the gaseous phase.

[0009] In the gaseous phase, the purpose of this invention can control the particle size distribution of a silicon nano crystal, and there is in providing the method that a silicon system luminescent material suitable as a material of a light emitting device can be manufactured.

[0010]

[Means for Solving the Problem] A manufacturing method of a silicon system luminescent material of this invention to silicon oxide containing a silicon nano crystal. It irradiates with a laser beam of a prescribed wavelength with a wavelength of 500 nm or less in an oxygen containing atmosphere, the surface of a silicon nano crystal of a size which absorbs a laser beam is oxidized, and the particle diameter is controlled.

[0011] In this invention, an inert gas atmosphere of nitrogen, helium, argon, etc. which should just contain oxygen not less than 3%, and contain oxygen, an air atmosphere, or 100% oxygen environment may be sufficient as an oxygen containing atmosphere.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the principle of this invention is explained. If the fusion state of silicon oxide and silicon is first formed by CVC or weld slag on substrates, such as a silicon wafer, and it anneals in a vacuum or inactive gas, a silicon atom condenses and a silicon nano crystal deposits. As the silicon nano crystal which absorbs the laser beam of the wavelength ( $\nu$ ) to be used, if laser annealing is performed in this state, when the electron of the outermost shell of silicon is excited and this is eased, it will become hot by an interaction with a phonon, and melting of silicon or activation will arise. If this phenomenon is illustrated based on band structure, it will become like drawing 1 (a). On the other hand, the state of silicon does not change as the silicon nano crystal which does not absorb the laser beam.

[0013] In this invention, laser annealing is performed in an oxygen containing atmosphere. In this case, while fusing or activating the silicon nano crystal which absorbs that laser beam, the surface oxidizes, and a substantial particle diameter becomes small. The thing of the wavelength  $\nu$  which has energy  $h\nu$  equivalent to the interband excitation energy of the silicon nano crystal which has the particle diameter made into the target of control is used as laser beam (however, interband excitation energy means the minimum transition energy in the state where quantity of motion does not change, and). Since silicon is a transited [ indirectly ] type, it differs from a band gap somewhat. Therefore, in this invention, the thing which has interband excitation energy smaller than energy  $h\nu$  of a laser beam and have comparatively large particle diameter, i.e., what, oxidizes among silicon nano crystals, and a substantial particle diameter becomes small. When the interband excitation energy of a silicon nano crystal becomes large gradually and this becomes larger than  $h\nu$  as particle diameter becomes small, a laser beam will not be absorbed and oxidation will not advance, either. If this phenomenon is illustrated based on band structure, it will become like drawing 1 (b). Thus, the particle diameter of a silicon nano crystal is controllable to below target particle diameter. By this invention, the particle diameter of a silicon nano crystal can be arranged with 5 nm or less, and conditions suitable as a luminescent material can be fulfilled by using a thing with a wavelength of 500 nm or less as a laser beam.

[0014] In order to anneal the mixture of the silicon oxide and the silicon atom which were manufactured by plasma CVD etc. in this invention and to form a silicon nano crystal, What is necessary is to provide the transparent window which consists of glass etc. which penetrate the laser beam of the wavelength used for a vacuum chamber not less than 30%, to install laser in that outside and just to make annealing etc. it by this laser beam. It is desirable to use silica glass especially as a material of a window transparent when light with a wavelength of not less than 200 nm is not less than 80%. If only it is the environment which gas more nearly unnecessary than the exterior does not mix, it does not need to be sealed, for example, what is necessary is just to combine a glass sample chamber and laser, in order to control the particle diameter of a silicon nano crystal and to carry out laser annealing in an oxygen containing atmosphere.

[0015] In this invention, it is preferred to adjust conditions, such as plasma CVD, so that it may become the distance which can pour in current according [ the interval of the silicon nano crystals currently distributed in silicon oxide ] to the tunneling of an electron and a hole. If polysilane is arranged between silicon nano crystals, it becomes easy to flow through current and a luminous wavelength can also be changed. In order to distribute

a silicon nano crystal and polysilane in silicon oxide, What is necessary is just to supply Silang, a disilane, trishiran, tetrasilanes, or these mixed gas by turns simultaneous in the process in which supply TEOS in plasma CVD and  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) is formed.

[0016]If the silicon system luminescent material manufactured by the method of this invention is used, a silicon system light emitting device can be manufactured with the application of a semiconductor manufacturing process. If such a silicon system light emitting device is combined with LSI circuits, such as a transistor, optical-electronic integrated circuit of low cost is realizable. The multicolor silicon luminescence integrated circuit display using such a silicon system luminescent material is promising as an alternate product of the liquid crystal panel currently used for the present display panel. That is, since the present liquid crystal panel arranges two polarizing plates in front of a lamp, one half of lights are not used at least, but on a multicolor silicon luminescence integrated circuit display, there is no such problem and it also becomes possible to be able to reduce power consumption and to improve the luminosity of a screen.

[0017]

[Example]Hereafter, the example of this invention is described.

Vacuum suction of the silicon wafer was installed and carried out into the reactor of example 1LPCVD. The temperature of the silicon wafer was set a 700 \*\*, TEOS (tetraethoxysilane), Silang, and tetrachlorosilane were supplied with carrier gas, and the mixture of  $\text{SiO}_2$  and a silicon atom was deposited on the silicon substrate at 500-nm thickness. Next, this silicon wafer was conveyed in the vacuum chamber, and THG (wavelength of 355 nm) of a 10-Hz pulse Q switch YAG laser was irradiated with and annealed on the film on a silicon wafer in the room temperature. At this time, energy per one pulse was made into 3 J/cm<sup>2</sup>, and 10 pulse irradiation was carried out. When this was observed with the transmission electron microscope, it was checked that a silicon nano crystal with a particle diameter of 2-7 nm exists. The particle size distribution of the silicon nano crystal at this time is shown in drawing 2 (a). The distance between silicon nano crystals, i.e., the thickness of the silicon oxide between silicon nano crystals, was an average of about 1 nm.

[0018]Subsequently, in order to oxidize the surface of a silicon nano crystal with large particle diameter and to make the particle diameter small, Under the oxygen containing atmosphere of  $\text{O}_2$ :helium=1:1, the film on a silicon wafer was irradiated with the second harmonic (wavelength of 380 nm) of Q switch Ti:sapphire laser on 1 kHz of repetitions, peak power density/cm<sup>2</sup> of 300 kW ]<sup>2</sup>, and the conditions of 300 ns of pulse width. This is observed with a transmission electron microscope and the result of having investigated the particle size distribution of the silicon nano crystal is shown in drawing 2 (b).

[0019]The rate that a thing with a particle diameter of not less than 4 nm occupies among the whole silicon nano crystal decreased to 10% or less after oxidation treatment to having been about 50% before oxidation treatment so that clearly from comparison of drawing 2 (a) and (b).

[0020]When the obtained silicon system luminescent material was irradiated with the third harmonic wave (wavelength of 300 nm) of Q switch Ti:sapphire laser on 1 kHz of repetition, and peak power density 30W/cm<sup>2</sup>, and the conditions of 300 ns of pulse width, luminescence with a wavelength of 390 nm was checked.

[0021]The example which produces the integrated circuit of the light emitting device and MOS transistor which have the structure shown in example 2 drawing 3 is explained. This element has the structure which connected the diffusion zone of the MOS transistor which serves as an electrode, respectively to the both ends of the silicon oxide which distributed the silicon nano crystal which is a luminescent material.

[0022]First, the field used as the light-emitting part of the p type silicon substrate 1 is etched selectively, and a trench is formed. Al layer 2 which functions on the pars basilaris ossis occipitalis of this trench as a mirror is formed by sputtering. The oxide film 3 is deposited on this Al layer 2.

[0023]Next, like Example 1, after carrying out vacuum suction of the inside of the reactor of LPCVD, set the temperature of the silicon substrate 1 as 700 \*\*, and TEOS, Silang, and tetrachlorosilane are supplied with carrier gas, The mixture of  $\text{SiO}_2$  and a silicon atom is deposited on the oxide film 3 at 500-nm thickness. This silicon substrate 1 is conveyed in a vacuum chamber, and THG (wavelength of 355 nm) of a 10-Hz pulse Q switch YAG laser is irradiated with and annealed on the film on the oxide film 3 in a room temperature. Under the oxygen containing atmosphere of  $\text{O}_2$ :Ar=1:1, the film on the oxide film 3 is irradiated with the second harmonic (wavelength of 380 nm) of Q switch Ti:sapphire laser, and the surface of a silicon nano crystal with large particle diameter is oxidized. Thus, the luminous layer 4 containing the silicon nano crystal to which particle diameter was equal is formed.

[0024]Subsequently, the field in which one electrode is formed is etched selectively, a trench is formed, and the oxide film 3 is deposited on the pars basilaris ossis occipitalis. It anneals and single-crystal-izes, after depositing polysilicon in a trench. The ion implantation of the arsenic is carried out to this polysilicon, it is annealed to it, single crystal-ization is advanced further, and the n<sup>+</sup> type diffusion layer 5 is formed. Similarly the field in which the electrode of another side is formed is etched selectively, a trench is formed, and the oxide film 3 is deposited on the pars basilaris ossis occipitalis. It anneals and single-crystal-izes, after depositing polysilicon in a trench. The ion implantation of the boron is carried out to this polysilicon, it is annealed to it, single crystal-ization is advanced further, and the p<sup>+</sup> type diffusion layer 6 is formed. These two electrodes are formed in non parallel so that a resonator may not be formed.

[0025]The n type well region 7, the n<sup>+</sup> type diffusion layer 8, the p<sup>+</sup> type diffusion layer 9, the gate dielectric film 10, and the gate electrodes 11 and 12 are formed one by one, and an element is produced. In this element, if two MOS transistors are made one and the voltage of for example, -12V is impressed to the n<sup>+</sup> type diffusion layer 5 at +12V and the p<sup>+</sup> type diffusion layer 6, respectively, 390-nm luminescence will arise from the luminous layer 4.

[0026]

[Effect of the Invention]If the method of this invention is used as explained above, in the gaseous phase, the particle size distribution of a silicon nano crystal can be controlled, and a silicon system luminescent material suitable as a material of a light emitting device can be manufactured.

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]As for (a), (b) is a figure showing the band structure of a silicon nano crystal, and a figure showing change of the band structure of the silicon nano crystal by oxidation.

[Drawing 2](a) is a particle-size-distribution figure of the silicon nano crystal before oxidation, and (b) is a particle-size-distribution figure of the silicon nano crystal after oxidation.

[Drawing 3]The sectional view showing the integrated circuit of the light emitting device and MOS transistor in Example 2 of this invention.



[Description of Notations]  
1 [ — A luminous layer, 5 / — An n<sup>+</sup> type diffusion layer, 6 / — A p<sup>+</sup> type diffusion layer, 7 / — A n type well region, 8 / — An n<sup>+</sup> type diffusion layer  
9 / — A p<sup>+</sup> type diffusion layer, 10 / — Gate dielectric film, 11, 12 / — Gate electrode. ] — A p type silicon substrate, 2 — An Al layer, 3 — An oxide film, 4

[Translation done.]

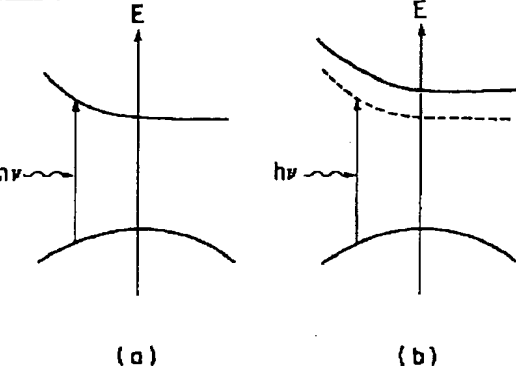
\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

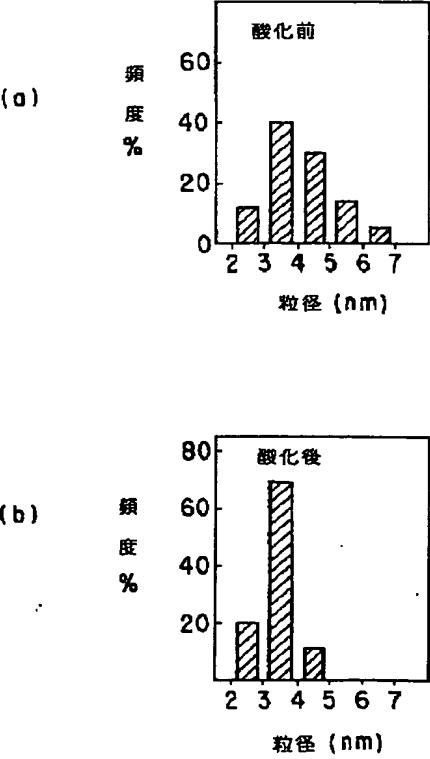
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

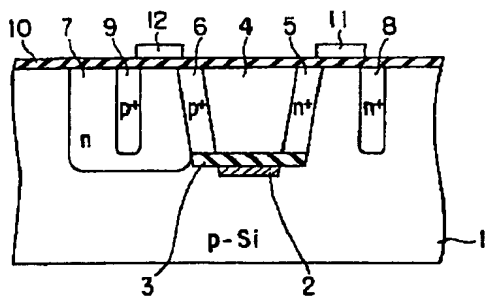
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]